

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209490

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

| | | | |
|---------------------------|------|-------------------------------|---|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I | |
| C 0 8 J 7/04 | | C 0 8 J 7/04 | L |
| C 0 8 F 2/54 | | C 0 8 F 2/54 | |
| 220/20 | | 220/20 | |
| 220/22 | | 220/22 | |
| C 0 9 D 4/00 | | C 0 9 D 4/00 | |
| | | 審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 12 頁) | |

(21) 出願番号 特願平10-26682

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月22日

(71) 出願人 000226688

日新ハイボルテージ株式会社
京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(71) 出願人 591000506

早川ゴム株式会社
広島県福山市箕島町南丘5351番地

(72) 発明者 中井 康二

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地日新
ハイボルテージ株式会社内

(72) 発明者 山田 功作

広島県福山市箕島町南丘5351番地早川ゴム
株式会社内

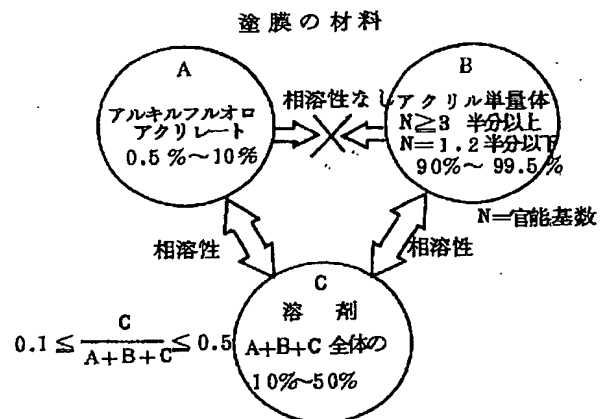
(74) 代理人 弁理士 川瀬 茂樹

(54) 【発明の名称】 防汚性能を兼ね備えたハードコート層の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材を劣化させず透明性を損なうことなく、プラスチック基材に防汚性と耐擦傷性を付与する加工方法を提供する事。

【解決手段】 アルキルフルオロアクリレート A と官能基数が 3 以上のアクリル単量体を 50% 以上含むアクリル系単量体 B と溶剤 C からなる材料を、プラスチック基材に塗布し、5 Mrad 以下の線量の電子線を照射し、さらに 50 mJ/cm² 以上の紫外線を照射することによって塗膜を硬化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラスチック基材の上に、

A：アルキルフルオロアクリレートと、

B：前記 A と相溶性がなく官能基を 3 個以上有するアクリル単量体を少なくとも 50% 含むアクリル系単量体と、

C：前記 A 及び B とそれぞれ相溶性を有する溶剤とからなり、前記 A 対 B の比率が 0.5～10：99.5～90.0、前記 A と B の総量対 C の比率が 90～50：10～50 である混合組成物を 1～15 μm の厚さに塗布し、5 Mrad 以下の電子線を照射して、混合組成物を一次硬化させ、50 mJ/cm² 以上のパワーの紫外線を照射して混合組成物を二次硬化させることを特徴とする防汚性能を兼ね備えたハードコート層の製造方法。

【請求項 2】 A、B の総量に対して、1～10 重量%の光開始剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の防汚性能を兼ね備えたハードコート層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック基材に高度の防汚性をもたせ、しかもプラスチック基材を劣化させず透明性を損なわないハードコート層の製造方法に関する。ハードコート層であるから、皮膜自体が硬質でなければならない。さらに防汚性が必要とされる。硬質性と防汚性は相反する性質である。また液状の材料を硬化させるとき基材自体を劣化させてはならない。透明は基材の場合は、透明性を損なって（失透）はならない。つまり基材を劣化、失透させることなく、硬質性と防汚性を備えるハードコート層を形成する新規な方法に関する。

【0002】更に詳しく言えば、本発明は、含フッ素単量体を含むアクリル単量体と溶剤からなる組成物をプラスチック基材に塗布後、まず電子線を照射しついで紫外線の照射を行うことにより、高度の防汚性を兼ね備えたハードコート層を製造する方法である。

【0003】

【従来の技術】表面に傷が付いたり、汚れが付着するのを嫌う材料は極めて多い。しかも透明で硬質であって、傷、汚れを忌避する材料は広範に存在する。例えば建築材料、インテリア材料、包装材料、自動車などのランプカバーやショーケース、眼鏡など広範囲の技術分野に見ることができる。傷、汚れを防ぐために、硬質の皮膜を材料の上に被覆する。このような傷、汚れを防ぐための加工を必要とする産業分野は極めて広い。

【0004】従来より材料を被覆する加工として防汚加工及びハードコート加工がある。防汚加工というのは基材の表面に撥水性、撥油性などの性質を付与することにより汚れ難くし、或いは汚れても容易に取り除くことができるようにするものである。ハードコート加工という

のは基材の表面に硬質の皮膜を形成し基材が傷つき難くするものである。これらは互いに相反する性質を持っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】防汚加工と、ハードコート加工はそれぞれ独立した別々の加工方法として知られているものである。一方は基材を汚れから守るもので、他方は基材を外部からの衝撃から守るものだからである。二つの加工法はそもそも目的が異なる。だから一般には防汚加工とハードコート加工の対象物は異なるのが普通である。ところが、建築材料、インテリア材料などで、汚れず傷つきにくいといった性質が要求されるものがある。

【0006】そこで、防汚加工とハードコート加工の双方を合体させた様な効果を持つ加工法が要望される。防汚性賦与と硬質性賦与という、両者の機能を兼ね備えた加工方法として本発明者は、特別な塗膜材料を電子線で硬化させる方法を嘗て発明した（特開平 6-211945 号）。これは少量のアルキルフルオロアクリレートとアクリル系単量体と溶剤を含む混合物を材料として基板に塗布し電子線を照射して混合物材料を硬化させるものである。電子線によってアクリル系単量体が重合し溶剤が蒸発して硬質の被膜を作る。アルキルフルオロアクリレートはフッ素化合物であるから、電子線によって硬化し表面に防汚性を与える。アクリル系単量体によって硬質性が、アルキルフルオロアクリレートによって防汚性が与えられる。アルキルフルオロアクリレートはおもに表面に偏在するので表面の防汚性が向上する。

【0007】巧みなハードコート層の加工方法である。しかしこの方法にも欠点があった。塗膜の厚みによっては電子線を 10 Mrad 近くも照射しなければならないこともある。電子線照射量が多いと、プラスチック基材の種類によっては、著しく劣化するものがある。また電子線照射量が多いと基材の透明性が失われる。透明性が重視される材料であって透明な製品に使われる場合、失透ということは致命的である。例えば自動車のランプカバーのプラスチック基材の場合は、少しでも透明性が低下するともはや使いものにならない。透明な基材の場合、塗膜硬化のために電子線照射によって失透することがある。電子線によってのみ塗膜を硬化させる前記の発明はランプカバーなどのハードコート加工には不向きであった。

【0008】ランプカバーのプラスチックの透明被覆の他に、ショーケースなどのプラスチック板のコーティングにおいても透明性の確保は重要な要件である。塗膜を十分に硬化させるには、高い線量の電子線照射が必要であるが、そうすると塗膜の下地である基材が劣化したり失透したりする。つまり特開平 6-211945 号の方法は、プラスチック基材の種類によっては、基材を劣化させたり透明性を損なってしまう可能性のある加工方法

である。プラスチック基材が劣化せず透明性を損なうことなく、その表面に防汚加工とハードコート加工を同時に施すことができれば理想的である。そのような加工方法が多方面から渴望されていた。

【0009】プラスチック基材を劣化、失透させることなく、樹脂の塗膜を硬化させ、防汚性と硬質性の両方に秀でた被覆を作製する方法を提供する事が本発明の第1の目的である。従来にない高度の防汚性を備えた被膜を形成する方法を提供する事が本発明の第2の目的である。生産性の高い硬質被膜の形成方法を提供する事が本発明の第3の目的である。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、プラスチック基材を劣化、失透させずに、その表面に防汚性・撥水性とハードコート性を兼備した塗膜を形成する方法を求めて、鋭意研究を重ねた。その結果、アルキルフルオロアクリレートとこれと相溶性のない多官能アクリレートを主体とするアクリレート及びこれらに対しそれぞれ相溶性のある溶剤との混合組成物をプラスチック基材に塗布し、まず一定線量以下の電子線照射によって混合物を予備硬化（一次硬化）させ、次に紫外線照射によって最終硬化（二次硬化）を行うという、2段階硬化による方法を発明した。電子線と紫外線の2段階照射によって基材の透明性、高品質を損なわず、防汚性、硬質性を兼備した塗膜形成を行うことができる。

【0011】本発明のハードコート塗膜の製造方法は

(1) プラスチック基材の上に、(2) 次の3つの成分、

A：アルキルフルオロアクリレート

B：前記Aと相溶性がなく、且つ官能基を3個以上有するアクリル単量体を少なくとも50%含むアクリル系単量体

C：前記A及びBとそれぞれ相溶性を有する溶剤からなり、前記A対Bの比率が0.5～10：99.5～90.0、前記AとBの総量対Cの比率が90～50：10～50である混合組成物を1～15 μ mの厚さに塗布し、(3) 5Mrad以下の線量の電子線を照射して、溶剤を蒸発させ、混合組成物を弱く硬化させ、

(4) 50mJ/cm²以上の線量の紫外線を照射して混合組成物を完全に硬化させる、ようにしたものである。

【0012】1段目の硬化条件は、電子線を5Mrad以下の条件で照射することにより、前記混合組成物中の溶剤の蒸発と前記プラスチック基材上の塗膜を弱く硬化させる。

【0013】2段目の硬化条件は、紫外線を50mJ/cm²以上の条件で照射することにより、前記プラスチック基材上の塗膜を完全に硬化させることを特徴とするものである。

【0014】図1～図4に本発明のハードコート層製造

行程を示す。図1は出発点となるプラスチック基材1を示す。平板だけでなく曲率をもつ板であってもよい。形状や寸法は任意である。材料は後に述べるように適当なプラスチックである。建築材料、ランプカバー、ショーケース、眼鏡など任意のプラスチック基材を意味している。図2はプラスチック基材の上に、アルキルフルオロアクリレートA、アクリル系単量体B、溶剤Cよりなる混合組成物の材料を塗布した状態を示している。塗膜はこの状態では液状である。この塗膜に5Mrad以下の線量の電子線を照射する。図3にこれを示す。これが予備硬化（一次硬化）である。電子線照射により溶剤が蒸発しアルキルフルオロアクリレートが表面近くに偏在しラジカルを発生させ半ば硬化させて活性点を残しておくようにする。5Mrad以下に限定するのは、基材が劣化失透しないためである。電子線が強いと、基材自体が劣化したり、透明な基材の場合は失透したりする。これを避けるために5Mrad以下にする。

【0015】次に50mJ/cm²以上の光量の紫外線を照射する。これによって塗膜を完全に硬化させる（二次硬化）。50mJ/cm²以下であると塗膜が完全に硬化しないことがある。それで50mJ/cm²以上とする。これを図4に示す。このように2種類の放射線によって2段階硬化を行う点に本発明の特徴がある。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のハードコート加工方法は、特殊な材料を塗布し、電子線と紫外線の両方を順に照射する点にある。2段階照射によって、基材の劣化失透を防ぎつつ塗膜に防汚性と硬質性（ハードコート性）を賦与する。以下、本発明の構成に係わる技術内容、事項について詳細に説明する。

【0017】(1) 機能発揮の原理

A、B、Cの混合物塗膜を電子線によって硬化させることによって、防汚性と防傷性ないし耐擦傷性とを兼備した塗膜形成がなされるという原理は、本発明者の先願である前記の特願平5-23529号（特開平6-211945号）でも述べた通りである。

【0018】硬質性、耐擦過性に優れた皮膜を作るには官能基を多く持つ単量体を固化させればよい。そのために3官能基以上のアクリル系単量体Bを電子線によって硬化させる。官能基が強固に結合するので硬質の皮膜となる。ハードコート性はアクリル系単量体Bによって獲得できる。しかしアクリル系単量体だけでは汚れを防ぐことができない。

【0019】アルキルフルオロアクリレートはフッ素を含むので、硬化した場合防汚性に優れた膜となるはずである。しかしフッ素を含むだけに液体状態で基材に塗布しても濡れ性が悪くて弾かれてしまう。たとえ基材表面を覆った状態で硬化させることができたとしてもその膜は基材との密着性が悪い。また非常に高価な材料であるため大量に使用するのとは望ましくない。

【0020】そこで、アクリル系単量体Bと、アルキルフルオロアクリレートAを併用するのであるが、そのまま混合しても互いに混じりあわないので様な液状原料にならず基材に塗布できない。AとBは互いに不溶の材料だからである。そこで本発明者は、両方を溶かすことのできる溶剤Cを用いた。CにAとBとを溶かして液体の原料として基材に塗布する。

【0021】電子線を液体原料に照射すると溶剤は蒸発しAとBだけ残る。Bは官能基の結合によって硬質皮膜を生成し、Aを表面近くへ押しやる。表面近くに濃縮して存在するAは硬化して防汚性に優れた最外層を形成する。Aが表面に偏在するのでAの割合がわずかであっても防汚性は充分である。このように、前記の方法は電子線単独照射によって防汚性、硬質性（ハードコート性）の両方を満足できる。

【0022】しかし、その方法には強力な電子線の照射によって新たな問題を生じた。電子線により塗膜を完全硬化させるには、最低限5Mrad以上のパワーが必要である。電子線は塗膜に当たるだけでなくその下地である基材にまで到達し基材にも化学的、物理的な変化を与えることがある。塗膜だけでなく、基材も電子線被爆する。

【0023】このような条件（5Mrad以上）でプラスチック基材が照射されると、基材の種類によっては劣化しあるいは着色し（きれいな透明でなくなり）製品価値が低下する。ときには商品として使用できなくなる。

【0024】本発明はそこで電子線単独照射でなく、2段階照射を行うことにした。第1段階は電子線を、第2段階では紫外線を塗膜に照射する。第1段階の電子線照射は、プラスチック基材を劣化させず透明性を損なわない条件で照射する。その主な目的は、アルキルフルオロアクリレートAが塗膜表面に偏在するようにさせ、溶剤を蒸発させることである。第2段階の紫外線照射では、A、Bともに硬化し塗膜が完全に硬化する条件での照射を行う。

【0025】[第1段階電子線照射] 第1段階の電子線照射は、プラスチック基材に劣化、失透（着色）しない程度で、かつアルキルフルオロアクリレートを塗膜表面に偏在させるだけのための照射である。基材を劣化着色（失透）させないために5Mrad以下の線量とする。下限は0.5Mrad程度である。電子線照射によりアクリル系単量体BがアルキルフルオロアクリレートAを表面近くへ押し出すので表面近傍にアルキルフルオロアクリレートAが局在する。表面に局在したアルキルフルオロアクリレートがフッ素原子の特徴である防汚性、撥水性、撥油性などの機能を十二分に発揮する。一方電子線が弱いので、アクリル系単量体の官能基同志の結合が不十分である。塗膜中に活性点をなお多く残している。

【0026】[第2段階紫外線照射] 第2段階の紫外

線照射では、光重合開始剤と紫外線的作用による塗膜の硬化と、電子線による残留した活性点での紫外線による硬化が平行して同時に起こる。これらにより塗膜を完全に硬化させる。電子線による単独硬化や紫外線での単独硬化よりも塗膜が高度に硬化する。また基材に悪影響を及ぼさずに塗膜だけを硬化させることができる。本発明は、2段階硬化により、基材の着色劣化失透なしに、塗膜に防汚性や耐擦傷性と与えることができるという卓越した効果が得られる。

【0027】ここで言う活性点とは、例えばラジカルやラジカルに大気中の酸素が結合した過酸化物を意味する。電子線照射によって活性点が大量に発生する。これが起点となって、紫外線照射により高分子材料が（特に光重合開始剤の存在の下に）反応を起こし、重合や架橋を起こす。

【0028】電子線照射は分子の結合エネルギーに比べて桁違いに大きなエネルギーを被処理物に与えることができ、そのため、塗膜全体を硬化させるに充分量のラジカルを直接発生させることができる。また、ラジカルの発生量は照射量に比例するため、電子線照射量によって、硬化反応の強弱などの制御が容易に行える。しかし、瞬間硬化であるため発生したラジカルの全てが硬化反応を起こすのではない。幾分かのラジカルは塗膜中に活性点として残留する。

【0029】原料の混合組成物に単に紫外線照射しても、紫外線のエネルギーだけでは、硬化反応は生じにくい。そこで、あらかじめ光重合開始剤を添加しておくのが好ましい。紫外線のエネルギーで光重合開始剤がラジカルを発生し、そのラジカルの作用によって塗膜が表面層から順次深部へと硬化して行く。従って、光重合開始剤からラジカルが一度発生するとその反応は電子線照射に比べて遅い。紫外線照射を終了した後も反応は継続的に徐々に進行する。そのため紫外線照射で引き起こされた反応を中断する事は難しい。ラジカルが無くなるまで重合反応は続く。従って、本発明と逆の順序（1段階紫外線+2段階電子線）での照射方法では高度なハードコート塗膜の製造は不可能である。

【0030】(2) 本発明における使用原材料についての説明

①プラスチック基材

シート状、フィルム状、板状であれば良い。その材質は、ポリカーボネイト、アクリル、ポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどがある。

【0031】②アルキルフルオロアクリレート（A）

撥水、撥油性の防汚機能をもたらすアルキルフルオロアクリレートとしては、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロベンチル（メタ）アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル（メタ）アクリレートなどがあ

げられる。本発明では、アルキルフルオロアクリレート A を、アクリル単量体 B との混合物において、0.5% ~ 10% 含む原料を用いる。

【0032】③アクリル系単量体 (B)

アクリル単量体というのはアクリロイル基を含む単量体のことである。アクリロイル基というには、 $-CO-CH=CH_2$ のことである。ここで単量体というのは一般にモノマーと呼ばれているものと、オリゴマーと呼ばれているものを含むものとする。そして本発明に用い得るアクリル系単量体は先に述べたアルキルフルオロアクリレートと相溶性がないものとする。相溶性のあるものを用いると満足すべき防汚性のある硬化皮膜が得られない。本発明は官能基 (アクリロイル基) の数 N が、3 以上のもの (X) を 50% 以上、 N が 1、2 のもの (Y) を 50% 未満含む材料を使う。つまり $X/Y \geq 1$ である。

【0033】本発明において使用されるアクリル系単量体について次に例示する。

(X) 官能基を 3 個以上有するアクリル系単量体 ($N \geq 3$)

トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールカプロラクトン付加物ヘキサアクリレート及びそれらの変成物、官能基 3 個以上のエポキシアクリレートオリゴマー、官能基 3 個以上のポリエステルアクリレートオリゴマー、官能基 3 個以上のウレタンアクリレートオリゴマーなどが使用できる。

【0034】(Y) 1 官能または 2 官能アクリル単量体 ($N=1, 2$)

N-ビニル-2-ピロリドン、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、2-エチルヘキシル EO 付加物アクリレートなどのものが使用できる。

【0035】④溶剤

溶剤としては、アルキルフルオロアクリレート A 及びアクリル系単量体 B の両者に対し共通溶媒となり得るもので、溶剤を含めて三者の混合物が均一な溶液となる必要がある。一般的にはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、二塩化エチレン、四塩化炭素などを用いることができる。

【0036】⑤光重合開始剤

光重合開始剤として一般に用いられているものは、例えばジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキ

シシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフィノプロパン-1 などのアセトフェノン系開始剤、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン系開始剤、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチルなどのベンゾフェノン系開始剤、チオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2, 4-ジエチルチオキサソソなどのチオキサソソ系開始剤などがある。

【0037】(3) 限定条件についての説明

① 混合組成物における成分 B のアクリル単量体に、官能基 3 個以上 ($N \geq 3$) 有するアクリル単量体 (X) を少なくとも 50% 以上含ませる理由は、耐擦傷性と優れた防汚性を付与するのに欠かせないからである。皮膜の表面に耐擦傷性を持たせるには高架橋密度の表面でなければならない。そのためには官能基数が 3 個以上の単量体 (X) を少なくとも 50% 以上 ($X/(X+Y) \geq 0.5$)、好ましくは 70% 以上 ($X/(X+Y) \geq 0.7$) 含むアクリル単量体を用いる必要がある。一方、かかる多官能 ($N \geq 3$) のアクリル単量体 X の使用が防汚性付与に効果的である理由は、官能基数の多い単量体がアルキルフルオロアクリレートとの比較で硬化速度が著しく速いことに基因すると推測される。つまり硬化速度が速いので、未硬化で流動性をもっているアルキルフルオロアクリレートが内部から塗膜の上方 (表面側) に押し出され、表面アルキルフルオロアクリレートが偏在するようになる。表面に局在して、平均濃度の何倍にもなると表面の防汚性を高めることになる。

【0038】② 混合組成物における成分 A のアルキルフルオロアクリレートと、同 B のアクリル系単量体に關し、A 対 B の比率は、 $A:B=0.5 \sim 10.0:99.5 \sim 90.0$ である ($0.005 \leq A/(A+B) \leq 0.1$) とする。その理由は、アルキルフルオロアクリレートが 0.5 以下では防汚性が不十分になり、10.0 以上になると混合組成物として基材に対する塗工性が悪くなるのと、硬化皮膜として耐擦傷性が不十分となることによる。尚、さらに、好ましい A 対 B の比率は $A:B=1.0 \sim 5.0:99.0 \sim 95.0$ である ($0.01 \leq A/(A+B) \leq 0.05$)。

【0039】③ 成分 A と B の総量対 C の比率が $(A+B):C=90 \sim 50:10 \sim 50$ であるようにする ($0.1 \leq C/(A+B) \leq 0.5$)。その理由は、成分 C (溶剤) の側から言うと、10 以下では ($0.1 > C/(A+B)$) 塗工可能な均一な混合組成物が得られず、また塗工性も良くないからである。さらに、硬化物は期待する防汚性能を示さないからでもある。そして成分 C が 50 以上では ($C/(A+B) > 0.5$) 硬化後に溶剤が残存する恐れがあるのと、硬化皮膜と基材との密着性が不十分になりやすいからである。図 9 に A、B、C の比率を図面によって示している。逆三角形の頂

点にA、B、Cを取っている。斜線を付した範囲が本発明の原料組成を示す。

【0040】④ プラスチック基材に塗布する混合組成物の塗布厚さを1～15 μ mとする。その理由は、1 μ m以下では保護皮膜として十分な性能（防汚性、耐擦傷性とも）が得られないからである。反対に15 μ m以上でも十分な性能のものが得られなくなるのと、製造上でも溶剤の残存などの問題が起こりやすいからである。

【0041】⑤ 電子線照射について

塗膜の予備硬化（一次硬化）のための電子線の加速電圧は100～3000kVである。より好ましくは150～300kVである。電子線は、基材の特性や透明性を損なわず劣化着色失透を起こさせない為には、極力低線量が好ましい。従って防汚性能のみを発揮させ得る線量を極力低く抑える必要があり、これは樹脂配合によって異なるが、通常5Mrad以下であり、好ましくは3Mrad以下である。照射雰囲気は、窒素のような不活性ガス雰囲気が好ましい。

【0042】⑥ 紫外線照射について

紫外線照射装置は、一般に波長200～450nmの紫外線を発生する光源であり、その種類として高圧水銀ランプ、メタハライドランプなどがある。照射雰囲気は一般には大気中である。照射量は、塗膜の表面を完全に硬化させる必要があるので、360nmにピークを持つ照度計で、50mJ/cm²以上、好ましくは100mJ/cm²以上である。

【0043】

【実施例】[実施例-1] 厚さ1mmのポリカーボネイト板を基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ10 μ mになるように塗布した。

A成分 ビスコート17F (※1) 2重量部
B成分 カヤラッドDPHA (※2) 40重量部
アロニックスM8100 (※3) 30重量部
NKエステルA400 (※4) 28重量部
C成分 イソプロピルアルコール 25重量部
その他 イルガキュア184 (※5) 5重量部

(※1) アルキルフルオロアクリレートのひとつ（化学名：ヘプタデカンフルオロデシルアクリレート）大阪有機化学工業（株）製

(※2) 6官能のアクリル単量体 日本化薬（株）製

(※3) 3官能のアクリル単量体 東亜合成化学工業（株）製

(※4) 2官能のアクリル単量体 新中村化学工業（株）製

(※5) 光重合開始剤 日本チバガイギー（株）製

| | | |
|-----|-------------------|-------|
| A成分 | ビスコート17F | 5重量部 |
| B成分 | NKオリゴ15HA | 30重量部 |
| | カヤラッドDPCA-60 (※7) | 30重量部 |
| | NKエステルA400 | 35重量部 |

【0044】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、2：98、AとBの総量とCの比率は、80：20である。B成分で3官能以上のアクリル単量体Xの比率は約71%である。塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧150kV、線量2Mradの条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量300mJ/cm²にて、塗膜を硬化した。この条件を図7に示す。図7において、6本の縦軸があるが、これは厚み、A/(A+B)、C/(A+B)、電子線量、紫外線量、X/(X+Y)である。下の横線がこれらの値の下限を示し、上の横線がこれらのパラグラフの上限を示している。図の他に以下の試料の製作条件は表1にまとめて示している。この条件で製作した基材の状態及び塗膜の性能を表2に示す。基材の変色・劣化がなく、塗膜性能も良好である。

【0045】[実施例-2] 厚さ2mmのポリカーボネイト板を基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ5 μ mになるように塗布した。

| | | |
|-----|----------------|-------|
| A成分 | ビスコート17F | 5重量部 |
| B成分 | NKオリゴ15HA (※6) | 40重量部 |
| | カヤラッドDPHA | 30重量部 |
| | NKエステルA400 | 25重量部 |
| C成分 | メチルエチルケトン | 50重量部 |
| その他 | イルガキュア184 | 5重量部 |

(※6) 15官能のアクリル単量体 新中村化学工業（株）製

【0046】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、5：95、AとBの総量とCの比率は、67：33である。B成分で3官能以上のアクリル単量体Xの比率は約74%である。塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧150kV、線量1Mradの条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量350mJ/cm²にて、塗膜を硬化した。条件を図7に示す。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表2に示す。基材の変色・劣化がなく、塗膜性能も良好である。

【0047】[実施例-3] 厚さ50 μ mの白色インキが印刷されたポリ塩化ビニル製フロアマットを基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ10 μ mになるように塗布した。

C成分 アセトン
その他 イルガキュア 184

(※7) 6官能のアクリル単量体

【0048】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、5:95、AとBの総量とCの比率は、80:20である。B成分で3官能以上のアクリル単量体の比率は約63% ($X/(X+Y) = 0.63$) である。塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧200kV、線量2Mradの条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量300mJ/cm²にて塗膜を硬化した。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表2に示す。基材の変色・劣化がなく、塗膜性能も良好である。

【0049】[実施例-4] 厚さ50μmの白色インキが印刷されたポリ塩化ビニル製フロアマットを基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ5μmになるように塗布した。

A成分 ビスコート17F 8重量部
B成分 NKオリゴ15HA 40重量部
カヤラッドDPCA-60 30重量部
カヤラッドR-564 (※8) 22重量部
C成分 アセトン 25重量部
その他 イルガキュア184 5重量部

(※8) 1官能のアクリル単量体 日本化薬(株)製

【0050】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、8:92、AとBの総量とCの比率は、80:20である。B成分で3官能以上のアクリル単量体Xの比率は約76%である。塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧200kV、線量4Mradの条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量100mJ/cm²にて塗膜を硬化した。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表2に示す。基材の変色・劣化がなく、塗膜性能も良好である。

【0051】[実施例-5] 厚さ1mmのポリスチレンシートを基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ10μmになるように塗布した。

A成分 ビスコート17F 5重量部
B成分 NKオリゴ15HA 35重量部
カヤラッドDPHA 30重量部
カヤラッドR-604 (※9) 30重量部
C成分 メチルエチルケトン 50重量部
その他 イルガキュア184 5重量部

(※9) 2官能のアクリル単量体 日本化薬(株)製

【0052】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、5:95、AとBの総量とCの比率は、67:33である。B成分で3官能以上のアク

25重量部
5重量部

日本化薬(株)製

リル単量体の比率は約68%である。塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧175kV、線量5Mradの条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量80mJ/cm²にて塗膜を硬化した。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表-1に示す。基材の変色・劣化がなく、塗膜性能も良好である。

【0053】[実施例-6] 厚さ50μmの白色インキが印刷されたポリ塩化ビニル製フロアマットを基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ5μmになるように塗布した。

A成分 ビスコート17F 8重量部
B成分 NKオリゴ15HA 30重量部
カヤラッドDPCA-60 20重量部
カヤラッドR-564 42重量部
C成分 アセトン 25重量部
その他 イルガキュア184 5重量部

【0054】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、8:92、AとBの総量とCの比率は、80:20である。B成分で3官能以上のアクリル単量体Xの比率は約54%である。

【0055】塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧175kV、線量3Mradの条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量150mJ/cm²にて塗膜を硬化した。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表2に示す。基材の変色・劣化がなく、塗膜性能も良好である。

【0056】[6つの比較例]

[比較例-1] 厚さ1mmのポリカーボネイト板を基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ10μmになるように塗布した。

A成分 ビスコート17F 2重量部
B成分 カヤラッドDPHA 20重量部
アロニックスM8100 10重量部
NKエステルA400 38重量部
カヤラッドR-564 30重量部
C成分 イソプロピルアルコール 25重量部
その他 イルガキュア184 5重量部

【0057】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、2:98、AとBの総量とCの比率は、80:20である。B成分で3官能以上のアクリル単量体Xの比率は約31%である。塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧150kV、線量2Mradの条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外

線照射装置で、大気雰囲気中、照射量 300 mJ/cm^2 にて、塗膜を硬化した。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表 1 に示す。基材の変色・劣化は見られないが、3 官能以上のアクリル単量体の比率が限定条件より少ないため、塗膜性能の中の硬度が低下している。

【0058】〔比較例-2〕厚さ 2 mm のポリカーボネイト板を基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ $5 \mu\text{m}$ になるように塗布した。

| | | |
|-------------------------------|----------------|---------|
| A成分 | ビスコート17F | 0.2重量部 |
| B成分 | NKオリゴ15HA (※6) | 40重量部 |
| | カヤラッドDPHA | 30重量部 |
| | NKエステルA400 | 29.8重量部 |
| C成分 | メチルエチルケトン | 50重量部 |
| その他 | イルガキュア184 | 5重量部 |
| (※6) 15官能のアクリル単量体 新中村化学工業(株)製 | | |

| | | |
|---------------------------|-------------------|-------|
| A成分 | ビスコート17F | 5重量部 |
| B成分 | NKオリゴ15HA | 30重量部 |
| | カヤラッドDPCA-60 (※7) | 30重量部 |
| | NKエステルA400 | 35重量部 |
| C成分 | アセトン | 25重量部 |
| その他 | イルガキュア184 | 5重量部 |
| (※7) 6官能のアクリル単量体 日本化薬(株)製 | | |

【0061】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、5:95、AとBの総量とCの比率は、80:20である。B成分で3官能以上のアクリル単量体の比率は約63%である。塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧 200 kV 、線量 2 Mrad の条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量 30 mJ/cm^2 にて、塗膜を硬化した。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表 2 に示す。基材の変色・劣化は見られないが、紫外線の照射量が限定条件より少ないため、塗膜性能全体が低下している。

【0062】〔比較例-4〕厚さ $50 \mu\text{m}$ の白色インキが印刷されたポリ塩化ビニル製フロアマットを基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ $5 \mu\text{m}$ になるように塗布した。

| | | |
|-----|-----------------|-------|
| A成分 | ビスコート17F | 8重量部 |
| B成分 | NKオリゴ15HA | 40重量部 |
| | カヤラッドDPCA-60 | 30重量部 |
| | カヤラッドR-564 (※8) | 22重量部 |
| C成分 | アセトン | 25重量部 |
| その他 | イルガキュア184 | 5重量部 |

(※8) 1官能のアクリル単量体 日本化薬(株)製 ※

| | | |
|-----|-----------|-------|
| A成分 | ビスコート17F | 5重量部 |
| B成分 | NKオリゴ15HA | 35重量部 |
| | カヤラッドDPHA | 30重量部 |

*【0059】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、0.2:99.8、AとBの総量とCの比率は、67:33である。B成分で3官能以上のアクリル単量体の比率は約70%である。塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧 150 kV 、線量 1 Mrad の条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量 350 mJ/cm^2 にて塗膜を硬化した。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表 2 に示す。基材の変色・劣化は見られないが、A対Bの比率が限定条件より少ないため、塗膜性能の中の撥水性と防汚性が低下している。

【0060】〔比較例-3〕厚さ $50 \mu\text{m}$ の白色インキが印刷されたポリ塩化ビニル製フロアマットを基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ $10 \mu\text{m}$ になるように塗布した。

※本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、8:92、AとBの総量とCの比率は、80:20である。B成分で3官能以上のアクリル単量体の比率は約76%である。

【0063】塗布後直ちに電子線照射装置を用いて窒素雰囲気中、加速電圧 200 kV 、線量 10 Mrad の条件にて照射し、単量体組成物を弱く硬化させると共に溶剤を蒸発させた。次いで紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量 100 mJ/cm^2 にて、塗膜を硬化した。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表 2 に示す。塗膜性能は良好であるが、電子線照射量が限定条件より多いため、基材の変色・劣化が見られる。

【0064】〔比較例-5〕厚さ 1 mm のポリスチレンシートを基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ $10 \mu\text{m}$ になるように塗布した。

カヤラッド R-604 (※9) 30重量部
 C成分 メチルエチルケトン 50重量部
 その他 イルガキュア 184 5重量部

(※9) 2官能のアクリル単量体 日本化薬(株)製

【0065】本配合における各成分の比率は次のようになる。A対Bの比率は、5:95、AとBの総量とCの比率は、67:33である。B成分で3官能以上のアクリル単量体の比率は約68%である。塗布後直ちに紫外線照射装置で、大気雰囲気中、照射量200mJ/cm²にて、塗膜を硬化した。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表2に示す。基材の変色・劣化は見られないが、電子線の照射を行っていないため、塗膜性能全体が低下している。

【0066】[比較例-6] 厚さ5.0μmの白色インキが印刷されたポリ塩化ビニル製フロアマットを基材として用い、これに下記配合の混合組成物をバーコーターにて塗布厚さ5μmになるように塗布した。

A成分 ビスコート17F 8重量部
 B成分 NKオリゴ15HA 30重量部
 カヤラッドDPCA-60 20重量部 20
 カヤラッドR-564 42重量部
 C成分 アセトン 25重量部
 その他 イルガキュア184 5重量部

【0067】本配合における各成分の比率は次のように*

表1 12の試料の塗膜厚み原料の成分の比率、電子線、紫外線パワー

| | 厚み μm | A % A+B | C % A+B | 電子線 パワー (Mrad) | 紫外線 パワー mJ/cm ² | X % X+Y |
|-------|----------|------------|------------|----------------------|----------------------------------|------------|
| 実施例-1 | 10 | 2 | 20 | 2 | 300 | 71 |
| 実施例-2 | 5 | 5 | 33 | 1 | 350 | 74 |
| 実施例-3 | 10 | 5 | 20 | 2 | 300 | 68 |
| 実施例-4 | 5 | 8 | 20 | 4 | 100 | 76 |
| 実施例-5 | 10 | 5 | 33 | 5 | 80 | 68 |
| 実施例-6 | 5 | 8 | 20 | 3 | 150 | 54 |
| 比較例-1 | 10 | 2 | 20 | 2 | 300 | 31 |
| 比較例-2 | 5 | 0.2 | 33 | 1 | 350 | 70 |
| 比較例-3 | 10 | 5 | 20 | 2 | 30 | 68 |
| 比較例-4 | 5 | 8 | 20 | 10 | 100 | 76 |
| 比較例-5 | 10 | 5 | 33 | 0 | 200 | 68 |
| 比較例-6 | 5 | 8 | 20 | 10 | 0 | 54 |

【0069】

【表2】

*なる。A対Bの比率は8:92、AとBの総量とCの比率は、80:20である。B成分で3官能以上のアクリル単量体の比率は約54%である。塗布後直ちに電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧175kV、線量10Mradの条件にて照射し、単量体組成物を硬化させた。この条件での基材の状態及び塗膜の性能を表2に示す。塗膜性能は良好であるが、電子線照射量が限定条件より多いため、基材の変色・劣化が見られる。表1にこれらの試料の製作条件(塗膜厚み、成分比、電子線、紫外線のパワー)をまとめて示す。表2にこれらの試料(実施例、比較例)の基材と塗膜の性質をまとめて示す。

【0068】

【表1】

表2 基材の状態、塗膜の性質

| | 基材の状態 | | 塗膜の性能 | | | |
|-------|-------|----|---------|---------|-------|-----|
| | 強度 | 変色 | 硬度 ① | 硬度 ② | 撥水性 | 防汚性 |
| 実施例-1 | 100 % | ○ | 8H | ◎ | 105 度 | ◎ |
| 実施例-2 | 100 % | ◎ | 6H | ◎ | 108 度 | ◎ |
| 実施例-3 | 100 % | ◎ | 6H | ◎ | 107 度 | ◎ |
| 実施例-4 | 100 % | ◎ | 6H | ◎ | 110 度 | ◎ |
| 実施例-5 | 100 % | ◎ | 6H | ◎ | 106 度 | ◎ |
| 実施例-6 | 100 % | ◎ | 6H | ◎ | 108 度 | ◎ |
| 比較例-1 | 100 % | ○ | 2H | × | 103 度 | ○ |
| 比較例-2 | 100 % | ◎ | 6H | ◎ | 80 度 | × |
| 比較例-3 | 100 % | ◎ | 4H | △ | 92 度 | △ |
| 比較例-4 | 60 % | × | 6H | ◎ | 108 度 | ◎ |
| 比較例-5 | 100 % | ◎ | 5B | × | 42 度 | × |
| 比較例-6 | 60 % | × | 6H | ◎ | 104 度 | ◎ |

【0070】

強度……照射前の引張り強度に対する照射後の引張り強度（100%というのは強度低下がないということである）

変色……照射前の基材と比較して照射後の変色程度を目視で判定したもの

◎=変色なし ○=僅かに変色しているが実用上問題なし

△=変色している ×=変色が激しい

硬度①……JIS-K-5400の8.4.2での鉛筆硬度（6B～7Hの硬度の鉛筆によって5本の線を引き3本以上が傷になるとその鉛筆硬度より一つ下の硬度とする。4H以上をハードコートという）

硬度②……スチールウール#0000番を用いて、塗膜を10回擦ったときの表面状態を目視にて判定

◎=全く傷がない ○=傷が1～3本入っている

△=傷が4～10本入っている ×=傷が10本以上入っている

撥水性……水の接触角（シートに水滴を置いた場合に水滴表面とシートの交点に水滴面に接線を引きこれと水滴内部のシート面とのなす角度でこれが大きいほど撥水性が高い）

防汚性……JIS-K-5400の8.10に準じ、黒色の油性マーカーにて5cmの円を描き、5分後にティッシュペーパーにてふき取りその消去状態を目視にて判定

◎=完全に消去されている ○=消去されているがマーキング跡がある

△=黒色が薄く残っている ×=消去できない

【0071】

【発明の効果】本発明の第一の効果は、プラスチック基材を劣化させず透明性を損なわないで防汚性と耐擦傷性を同時に付与する加工を実現した点にある。ランプカバーやショウケースなど着色を嫌い透明性がことさら重視されるプラスチック板の被覆方法として最適である。

【0072】第二の効果は、前記の特開平6-211945の優れた改良を与えるということである。これも防

汚性、耐擦傷性の両機能を備えていたが、本発明はこれらの機能をさらに向上させる。電子線照射と紫外線照射を行うことにより、その相乗効果でこれまで考えられなかった高品質の表面性能を基板に賦与することができる。

【0073】第三の効果は、本発明の製造方法が工業的な観点から見て極めて容易な工程で安定して実施できる点にある。さらに電子線照射方法及び紫外線照射方法共

に、高生産性のものであることは言うまでもない。

【0074】電子線照射だけの場合は光重合開始剤は不要である。紫外線照射単独の場合はより多くの光重合開始剤が必要である。本発明は、電子線によってラジカルができるので、紫外線単独の場合に比べ光重合開始剤の量を減らす事ができる。

【図面の簡単な説明】

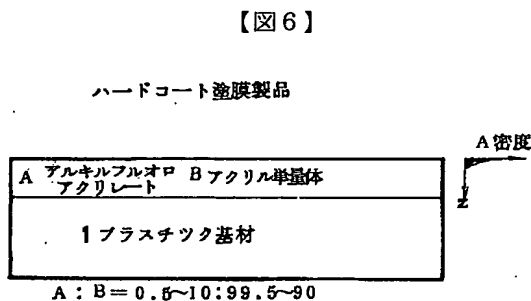
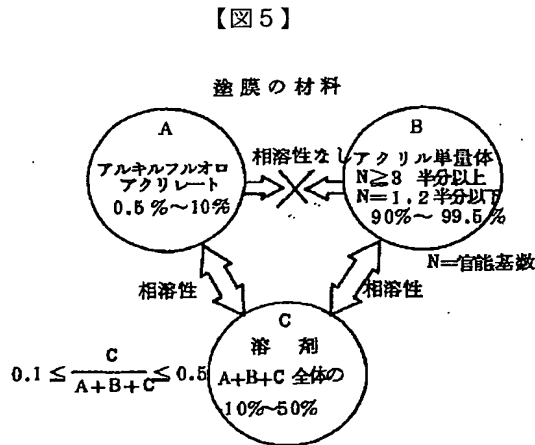
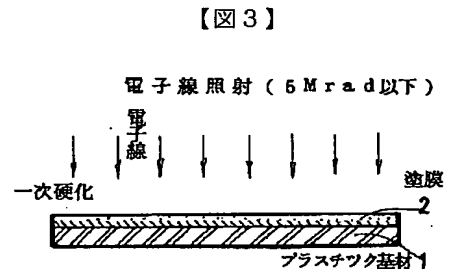
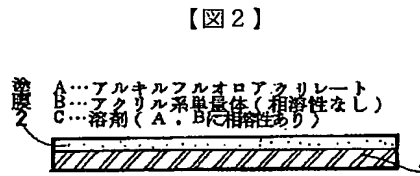
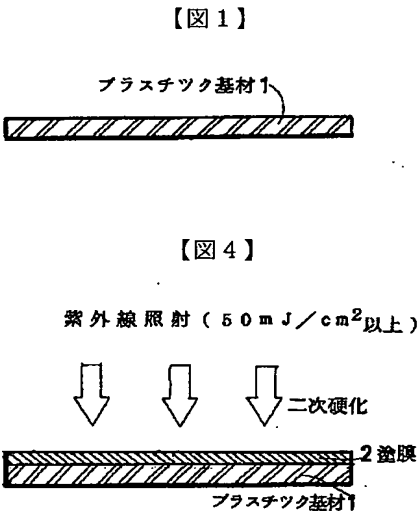
【図1】本発明のハードコート加工方法の出発材料であるプラスチック基材の断面図。

【図2】プラスチック基材の上に塗膜を塗布した状態の断面図。

【図3】電子線を塗膜に照射している状態を示す断面図。

【図4】紫外線を塗膜に照射している状態を示す断面図。

【図5】塗膜の三成分の比率をしめす図。



【図6】本発明のハードコート加工した物品の概略断面図。

【図7】6つの実施例の、塗膜厚み、A/(A+B)、C/(A+B)、電子線量、紫外線量、X/(X+Y)の値を線グラフによって示す図。横軸は本発明を実施するために必要なパラメータの下限と上限を示している。

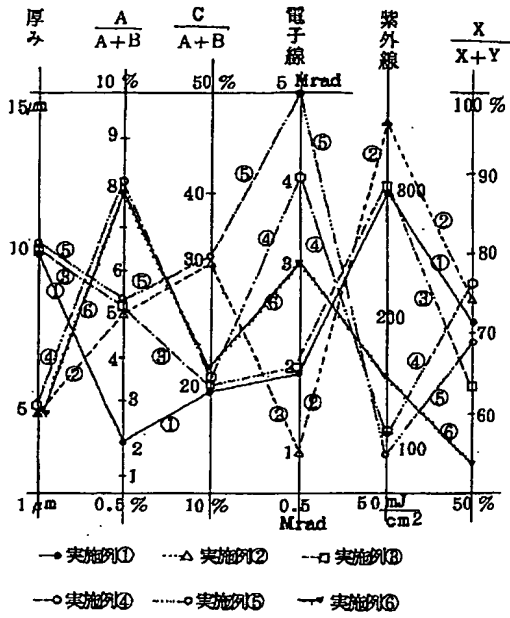
【図8】6つの比較例の、塗膜厚み、A/(A+B)、C/(A+B)、電子線量、紫外線量、X/(X+Y)の値を線グラフによって示す図。横軸は本発明を実施するために必要なパラメータの下限と上限を示している。

【図9】本発明の塗膜原料の、アルキルフルオロアクリレートA、アクリル系単量体B、溶剤Cの許される重量比の範囲を示す図。

【符号の説明】

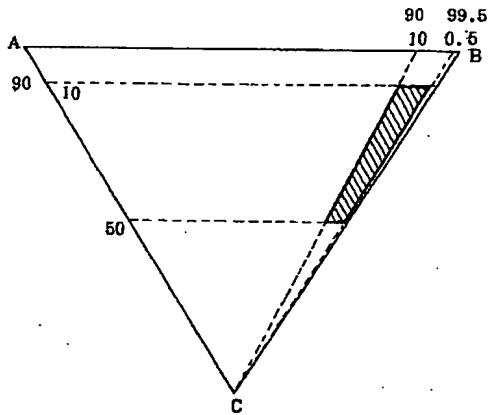
- 1 プラスチック基材
- 2 塗膜

【図 7】



【図 9】

A、B、C の重量比



【図 8】

